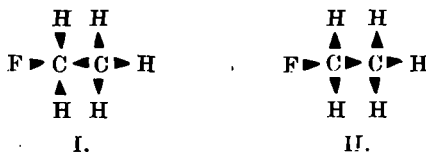


47. Josef Goubeau: Die Raman-Spektren von Äthyl- und *n*-Propylfluorid.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen.]
(Eingegangen am 8. Januar 1947.)

Es wurde das Raman-Spektrum von verflüssigtem Äthyl- und *n*-Propylfluorid aufgenommen. Bei der Äthylverbindung wurden aus den Grundsicherungen die Bindekräfte berechnet. Durch Vergleich mit den entsprechenden Werten der übrigen Äthylhalogenide und -pseudohalogenide konnte gezeigt werden, daß alle Bindungen des Kohlenstoffatoms, an dem das Fluoratom sitzt, gelockert werden.

Durch K. W. F. Kohlrausch¹⁾ und Mitarbeiter^{2,3)} wurden die Schwingungsspektren von halogensubstituierten Paraffinen und ihre Gesetzmäßigkeiten ausführlich untersucht und auch weitgehend geklärt. Eine Ausnahme bilden Alkylfluoride, deren Spektren bisher nur wenig untersucht sind. Zur Erweiterung des geringen Versuchs-Materials wurden die Raman-Spektren von Äthyl- und *n*-Propylfluorid aufgenommen. Da Fluor von den Halogenen die größte Elektronenaffinität bei geringster Polarisierbarkeit besitzt, so war ein vertiefter Einblick in das Wesen des induktiven Effekts zu erwarten. Die Einführung eines sog. Schlüsselatoms, hier Fluor, in eine Kohlenwasserstoffkette bewirkt eine elektrische Unsymmetrie, indem das gemeinsame Elektronenpaar der C-F-Bindung stark vom Fluor infolge seiner großen Elektronenaffinität beansprucht wird, angedeutet durch $F \blacktriangleright C$. Es existieren nun zwei verschiedene Hypothesen für die Auswirkungen dieser Unsymmetrie auf die übrigen Bindungen des Moleküls⁴⁾, die durch die Formeln I und II am Äthylfluorid veranschaulicht werden:



Im Fall I wird gefolgert, daß dadurch sämtliche Elektronen dieses Kohlenstoffatoms weniger von diesem beansprucht werden, so daß das ganze Oktett „desintegriert“ wird. Dies führt dann entsprechend zu einer Stabilisierung am nächsten C-Atom. Im zweiten Fall dagegen wird angenommen, daß der vom Fluor als Schlüsselatom ausgehende Elektronenzug sich gleichsinnig durch das ganze Molekül fortsetzt. Der sich ergebende wesentliche Unterschied äußert sich an dem C-Atom, welches das Schlüsselatom trägt. Im Fall I werden die Wasserstoffatome dieses Kohlenstoffatoms leicht abgespalten unter Mitnahme eines Elektrons — sie werden negativer —, im zweiten Fall werden sie positiver, d. h. diese Wasserstoffe sind acidifiziert. Ein sehr großer Teil

¹⁾ K. W. F. Kohlrausch, in Eucken-Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik 9/VI, „Raman-Spektren“, S. 225 usw. (Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1943).

²⁾ J. Wagner, Ztschr. physik. Chem. [B] 40, 439 [1938].

³⁾ G. Radinger und H. Wittek, Ztschr. physik. Chem. [B] 45, 329 [1940].

⁴⁾ B. Eistert, Tautomeric u. Mesomerie, S. 31 usw. (Verlag F. Enke, Stuttgart 1938).

des chemischen Tatsachenmaterials spricht für die Formel I⁴). Dies wurde auch spektroskopisch durch R. Fonteyne⁵) am Formiat-Ion bestätigt. Neben diesem (alternierenden) A-Effekt gibt es noch eine allgemeine induktive Wirkung des Schlüsselatoms, die als Feld (F)-Effekt bezeichnet wird.

Unsere eigenen Untersuchungen hatten die folgenden Ergebnisse. Zunächst ergaben sich als Mittel mehrerer Aufnahmen folgende Spektren:

Äthylfluorid: 483(1), 885(3), 967(2), 1204(0), 1357(0), 1439(4), 1461(4), 2793(2), 2867(3), 2923(4), 2967(4),

n-Propyl-fluorid: 266(1), 374(0), 492(2), 631(0), 802(2), 856(1), 923(2), 1006(1), 1296(1), 1386(1), 1448(3), 1476(2), 2813(2), 2870(3), 2920(4), 2979(3).

Der Vergleich mit den Spektren anderer Äthyl- und *n*-Propyl-Verbindungen zeigt, daß sich die Fluoride ziemlich zwanglos in die Reihe der Halogenide einordnen. Einen besseren Einblick in die Verhältnisse gewinnt man, wenn aus den Grundfrequenzen der Äthylverbindungen mit Hilfe des Potentialansatzes für ein gewinkeltes Dreimassenmolekül die Bindekräfte errechnet werden (Tafel 1). Dabei muß allerdings darauf hingewiesen werden, daß die so erhaltenen *f*-Werte nicht als Absolutwerte zu betrachten sind, da die Zurückführung der Äthylverbindungen auf ein Dreimassenmolekül eine starke Vereinfachung darstellt. Auch haben viele bisherige Rechnungen dieser Art ergeben, daß die benutzten Potentialansätze genaueren Anforderungen nicht genügen. Doch können die erhaltenen Bindekräfte recht gut zu Vergleichszwecken innerhalb ähnlicher Moleküle herangezogen werden.

Tafel 1. Grundschwingungen (in cm^{-1}) und Bindekräfte in ($\text{dyn/cm} \cdot 10^{-5}$) der Moleküle $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{X}$.

	ω_1	ω_2	ω_3	$f_{\text{C-C}}$	C-X	<i>d</i>
CH_3	867	375	1054	3.78	3.78	0.36
NH_2	893	416	1047	3.55	4.23	0.47
OH	882	431	1047	3.41	4.31	0.54
F	885	483	967	3.50	3.36	0.79
Cl	656	335	968	3.77	2.22	0.44
Br	560	292	960	3.71	1.41	0.47
J	500	262	951	3.70	1.25	0.38

Ganz allgemein ist zu bemerken, daß die so erhaltenen *f*-Werte wesentlich niedriger liegen, als die aus den entsprechenden Methylverbindungen berechneten (Tafel 2). Bei den Halogenen sind jene ungefähr 1.75 mal, bei den Pseudohalogenen ungefähr 1.25 mal höher als die Werte der Tafel 1. Sieht man von dieser ganz allgemeinen Abweichung ab und vergleicht die Werte der Tafel 1 untereinander zunächst nur für die Halogene, so erkennt man, daß für die $f_{\text{C-X}}$ und *d*-Werte das Fluorid sich vollständig zwanglos in diese Reihe einordnen läßt. Dagegen weicht der Wert für $f_{\text{C-C}}$ recht merklich von den fast gleichbleibenden Werten der anderen Halogenide nach unten ab. Betrachtet man dagegen die Reihe der Pseudohalogene, so paßt nur der *d*-Wert zwanglos

⁵) Naturwiss. 31, 441 [1943]; Naturwiss. Tijdschr. 25, 173 [1943].

in diese Reihe, während der f_{C-C} -Wert sich als ungefähr von gleicher Größe erweist, wie bei Amin und Alkohol, während der f_{C-X} -Wert überhaupt nicht in diese Reihe paßt.

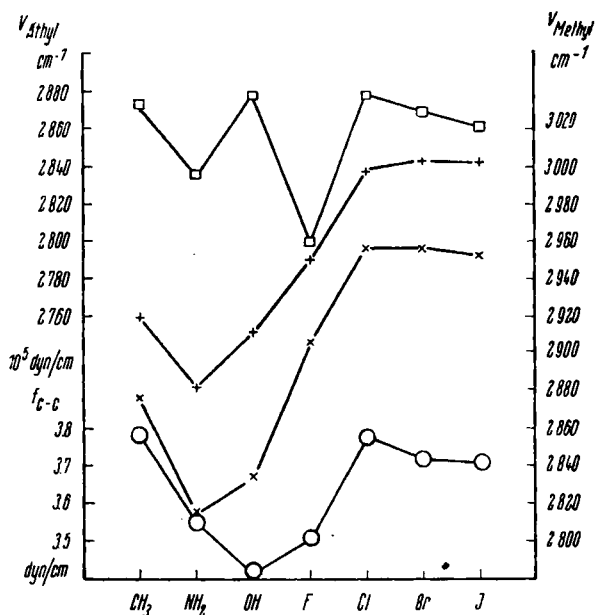
Tafel 2. Bindekräfte CH_3-X und C_2H_5-X :

X	f_{CH_3-X}	$f_{C_2H_5-X}$	$f_{C_2H_5-X}/f_{CH_3-X}$
CH_3	4.95	3.78	0.76
NH_2	5.61	4.23	0.75
OH	5.73	4.31	0.75
F	5.78	3.36	0.58
Cl	3.34	2.22	0.66
Br	2.76	1.41	0.51
J	2.26	1.13	0.55

Aus diesen Unregelmäßigkeiten kann der Schluß gezogen werden, daß wahrscheinlich mehrere Faktoren die Bindekräfte beeinflussen. Für das uns interessierende Problem des A-Effekts ist die Größe der Bindung zwischen den beiden C-Atomen aufschlußreich, da diese darauf wohl am deutlichsten anspricht neben den C-H-Bindungen am benachbarten C-Atom. Als besondere Tatsache kann nun herausgestellt werden, daß im Chlorid, Bromid und Jodid nahezu die gleiche Bindekraft f_{C-C} gefunden wird, wie in der reinen Kohlenwasserstoffkette des Propan, während beim Fluorid eine deutliche Schwächung dieser Bindung um ungefähr 7% sich ergibt. Da eine ähnliche Verringerung auch beim Amin und Alkohol beobachtet wird, so darf der Schluß gezogen werden, daß die Atome bzw. Pseudoatome der ersten Achter-Periode fähig sind, diese Schwächung der Kohlenstoffbindung auszulösen, während die Chlor-, Brom- und Jod- und auch die Hydrosulfid-Gruppe dies nicht vermögen. Es spielt also für diesen Effekt weniger die Elektronenaffinität eine Rolle, als die gerade in dieser Achter-Periode besonders ausgesprochenen Eigenschaften eines kleinen Radius und einer geringen Polarisierbarkeit neben stark polarisierender Wirkung dies tun. Da diese Eigenschaften in der Reihe F, OH, NH_2 , CH_3 sich gleichmäßig ändern und die CH_3 -Gruppe Werte erreicht, die dem Chlor ähnlich sind, so ist es verständlich, daß Chlor in seiner Wirkung Ähnlichkeit mit der CH_3 -Gruppe hat. Dabei wirken am Schlüsselatom sitzende Wasserstoffatome verstärkend, da sie die Polarisierbarkeit der Schlüsselatome wesentlich herabmindern. So läßt sich vielleicht die stärkste Wirkung der OH-Gruppe verstehen.

Zur weiteren Klärung dieser Frage lassen sich die Wasserstoff-Frequenzen zwischen 2800 und 3000 cm^{-1} heranziehen. Diese bieten den Vorteil, daß sie ein unmittelbares Bild für die C-H-Bindekräfte geben, da sie nur wenig mit den übrigen Schwingungen des Moleküls koppeln. Nun sind bei den Äthylverbindungen und noch mehr bei den Propylverbindungen die Verhältnisse dadurch kompliziert, daß H-Atome an verschiedenen C-Atomen sitzen. Trotz der dadurch verursachten Vielzahl der Linien läßt sich eine experimentelle Tatsache herausstellen: In beiden Alkylfluoriden wurden in den Linien 2793(2) und 2813(2) abnorm tiefe C-H-Frequenzen beobachtet, im Gegensatz zu allen an-

deren Halogeniden, bei denen die niedrigste C-H-Frequenz bei 2859 cm^{-1} liegt. Bei den Pseudohalogeniden OH und CH_3 treten wohl sehr tiefe Linien zwischen 2700 und 2760 cm^{-1} auf, die jedoch weitaus die schwächsten Frequenzen dieses Gebiets darstellen und nach derzeitigen Anschauungen nicht als Grundschwingungen, sondern als Ober- und Kombinationstöne aufgefaßt werden und deshalb nicht mit den starken Frequenzen bei den Fluoriden verglichen werden können. Da auch im Amin eine deutliche Erniedrigung auf 2834 cm^{-1} eintritt, so ergibt sich eine gewisse Parallelität zu den C-C-Bindungskräften der Äthylverbindungen (vergl. Abbild. 1). Diese wird noch deutlicher, wenn an



Abbild. 1. Abhängigkeit der Bindekräfte f_{C-C} (O) in Äthylverbindungen und der Wasserstoff-Frequenzen in Methyl- (x, +) und Äthylverbindungen (□) vom Substituenten.

Stelle der tiefsten Frequenzen der Äthylverbindungen diejenigen der Methylverbindungen genommen werden (Abbild. 1). In diesem Falle werden die Verhältnisse leichter übersehbar, da es sich nur um die drei Wasserstoffatome handelt, die an dem fraglichen C-Atom sitzen. Da der Schluß aus den niedrigsten Frequenzen wegen Fermi-Resonanz zweifelhaft ist, so wurden auch die Mittel der C-H-Frequenzen eingetragen.

Bei den C-H-Bindungen sind nun die Beziehungen zwischen Bindekraft und chemischem Verhalten klar zu übersehen. Saure Wasserstoffatome, also solche, die ohne Elektronen austreten und bei denen die Elektronen demnach stärker vom Kohlenstoff festgehalten sind, besitzen hohe Valenzschwingungen, wie z.B. Blausäure 3213 und Acetylen 3374 cm^{-1} . Umgekehrt besitzen Wasser-

stoffatome, welche die Neigung haben mit den Elektronen auszutreten, besonders tiefe Frequenzen, wie z.B. Ameisensäure 2825 cm^{-1} . Aus dem Auftreten besonders tiefer C-H-Frequenzen in beiden Fluoriden kann deshalb der Schluß gezogen werden, daß eine Beeinflussung der H-Atome am ersten C-Atom durch das Fluor im Sinne der Formel I (S. 287) erfolgt. Da auch die C-C-Bindung in ähnlicher Weise beeinflusst wird, so kann man sich den Vorgang so vorstellen, daß das gesamte Elektronengebäude des Kohlenstoffatoms durch das benachbarte Fluoratom gleichmäßig gelockert wird. Dies bedingt eine Vergrößerung aller Abstände und damit eine Verringerung aller Bindekräfte. Als bemerkenswerte Tatsache muß herausgestellt werden, daß der A-Effekt nach den experimentellen Befunden wahrscheinlich beschränkt ist auf Atome bzw. Atomgruppen der ersten Achterperiode und bei der Hydroxylgruppe und dem Fluor am stärksten ist.

Für das zweite C-Atom fordern beide Auffassungen des A-Effekts eine Verfestigung des Elektronen-Oktetts, die sich in einer Erhöhung der C-H-Schwingungen bemerkbar machen müßte. Da die höchsten H-Frequenzen in allen Äthylverbindungen nur mit geringer Fehlergrenze um den Wert 2970 cm^{-1} schwanken, so läßt sich daraus eine ganz minimale Beeinflussung des Elektronengebäudes am zweiten C-Atom ableiten.

Die besprochene Beeinflussung gilt nur für ein Schlüsselatom. Bei der Bindung mehrerer Schlüsselatome am gleichen C-Atom verstärkt sich ihre Wirkung nicht; im Gegenteil, es kommt zu einer Abschwächung. Man wird hierin eine Auswirkung des F-Effekts erblicken dürfen, der den A-Effekt überkompensiert. Als besonders deutliches Kriterium dafür können auch hier die Wasserstoff-Frequenzen angeführt werden, die z.B. bei allen Halogeniden ansteigen, wenn an Stelle von einem Halogenatom zwei oder drei am gleichen C-Atom sitzen. So werden im CH_2F_2 die CH-Frequenzen bei $2838(4)$, $2963(10)$, $3030(5)^6$) und im Fluoroform die C-H-Frequenz bei 3062 cm^{-1} ⁶⁾ gemessen. Umgekehrt beobachtet man bei mehrfacher Substitution an einem Schlüsselatom eine starke Erniedrigung der C-H-Valenzschwingungen: CH_3OH 2833, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ 2814, CH_3NH_2 2815, $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ 2796, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ 2770 cm^{-1} . Aus diesem Tatsachenkomplex läßt sich erkennen, wie kompliziert und mannigfaltig die Einwirkungen der einzelnen Atome aufeinander im Molekülverband sind.

Daß die gefundenen Bindekräfte f_{C-X} (Tafel 2) einen tieferen physikalischen Sinn enthalten, kann aus dem Vergleich mit den Radien, den Polarisierbarkeiten und den entsprechenden Dissoziationsenergien (Abbild. 2) entnommen werden. Eine rein lineare Beziehung kann nicht erwartet werden auf Grund der theoretischen Beziehungen: $A = \frac{1}{2} a^* \cdot f$, worin a^* die Zerreißamplitude ist, die für die einzelnen Bindungen nicht gleich ist. Für die Dissoziationsarbeit der C-F-Bindung D_0 $\text{CH}_3 \dots \text{F}$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5 \dots \text{F}$ lassen sich daraus die Werte von 91 bzw. 94 kcal/Mol ableiten, die erheblich tiefer liegen, als die bisher dafür angegebenen Werte 114⁷⁾ bzw. 124.5⁸⁾ kcal/Mol. Ein von E. Wicke⁹⁾ extrapoliertes Wert für $\text{F} \dots \text{CN} = 85 \pm 10$ kcal deckt sich eher mit diesen, wenn eine allgemeine Erniedrigung der Dissoziationsenergien beim Übergang von den Methyl- zu den Cyan-Derivaten berücksichtigt wird. Benutzt man die von A. Eucken¹⁰⁾ angegebene Beziehung $D_0 = \text{konst. } \mu \cdot \omega^2$ zur Berechnung von $\text{CH}_3 - \text{F}$ aus der homologen Reihe der Methylhalogenide, so erhält man den unwahrscheinlich hohen Wert von 143 kcal/Mol;

⁶⁾ G. Glockler u. G. R. Leader, Journ. chem. Phys. 8, 690 [1940].

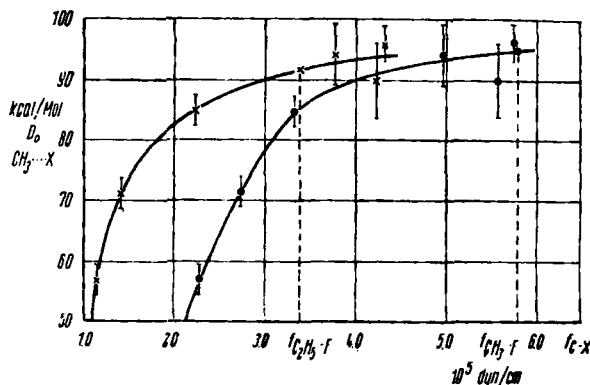
⁷⁾ F. Swarts, Journ. Chim. physique 17, 1 [1919].

⁸⁾ L. Pauling u. J. Sherman, Journ. chem. Phys. 1, 606 [1933].

⁹⁾ Die Dissoziationsenergien sind der Zusammenstellung von E. Wicke entnommen (Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften XX [1942]).

¹⁰⁾ A. Eucken, in Wien-Harms, Handbuch der Experimentalphysik VIII, 1 (Akad. Verlagsgesellsch., Leipzig 1929).

legt man dagegen der Rechnung die Reihe der Pseudohalogene zugrunde, so erhält man 107 kcal/Mol, die mehr den Erwartungen und auch dem experimentellen Wert von 114 kcal/Mol näher kommen. Als wahrscheinlicher Wert läßt sich 105 ± 10 kcal/Mol angeben,



Abbild. 2. Beziehung zwischen Bindekräften f_{C-X} und den Dissoziationsenergien für Methyl-(○) und Äthylverbindungen (×).

der auch mit den von H. A. Skinner¹¹⁾ angegebenen übereinstimmt. Schließlich muß noch auf die verhältnismäßig hohe Winkelkraft $d = 0.79 \cdot 10^5$ dyn/cm im Äthylfluorid hingewiesen werden, die auch im *n*-Propyl-fluorid vorliegt, da dort ebenfalls eine, gegenüber den übrigen Propylverbindungen hohe Deformationsschwingung bei 492 cm^{-1} gemessen wurde. Auch bei anderen Fluorverbindungen, wie Phosphortrifluorid ergeben sich hohe Deformationskräfte. Dies spricht für eine größere Starrheit der Moleküle und dürfte auf die geringe Polarisierbarkeit und die stark polarisierende Wirkung des Fluoratoms zurückzuführen sein, die abstoßende Kräfte zwischen den Substituenten am C-Atom bewirkt, die sich in einer Spreizung der Winkel und damit in einer Erhöhung der Winkelkräfte bemerkbar machen¹²⁾.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung des Äthyl- und *n*-Propyl-fluorids erfolgte durch Umsetzung der entsprechenden Alkyljodide mit Quecksilber(I)-fluorid unter Zusatz von etwas Jod¹³⁾. Um die Bildung von Siliciumtetrafluorid aus etwa gebildeter Flußsäure und Glas zu vermeiden, wurde die Umsetzung in einem Kupfergefäß durchgeführt. Das Quecksilber(I)-fluorid wurde durch Einwirkung von Flußsäure auf Quecksilber(I)-carbonat im Dunkeln erhalten¹⁴⁾. Da beide Alkylfluoride Siedepunkte unter 0° besitzen (Äthylfluorid: -37.7° , *n*-Propyl-fluorid: -3.29°)¹⁵⁾, waren sie sehr leicht vom nicht umgesetzten Alkyljodid durch Destillation zu trennen. Gleichzeitig blieben auch die als Nebenprodukte entstandenen Derivate mit der doppelten Kohlenstoffatomzahl zurück. Eine Verunreinigung durch Olefine war nicht vorhanden, da im Raman-Spektrum die Doppelbindungslinie nicht beobachtet wurde.

Die Aufnahmen wurden in einer besonders gebauten Apparatur für verflüssigte Gase, die ungefähr 10 ccm Flüssigkeit benötigt, durchgeführt (Abbild. 3). Um die vielen Wände

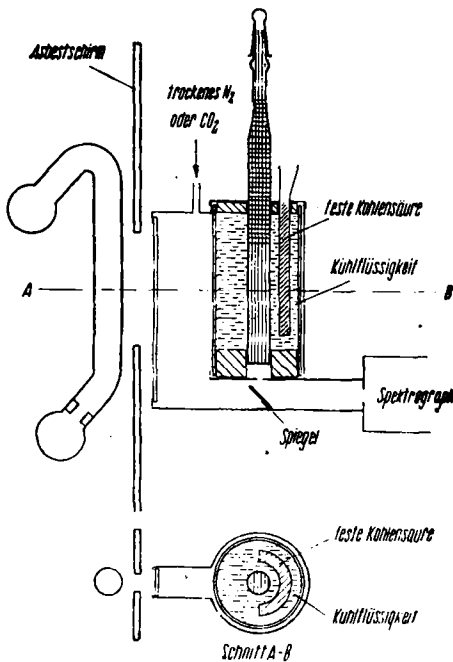
¹¹⁾ Trans. Faraday Soc. **41**, 645 [1945].

¹²⁾ Vergl. z. B. P. Torkington u. H. W. Thompson, Trans. Farad. Soc. **41**, 236 [1945].

¹³⁾ W. Bockemüller, Organische Fluorverbindungen (F. Enke, Stuttgart 1936).

¹⁴⁾ O. Ruff, Die Chemie des Fluors, Berlin 1920.

¹⁵⁾ A. van Grosse u. C. B. Linn, Journ. org. Chem. **3**, 26 [1938].



Abbild. 3. Apparatur zur Aufnahme der Spektren von verflüssigten Gasen.

eines Dewargefäßes¹⁶⁾ mit ihren intensitätsmindernden Reflexionen zu umgehen, wurde zur Aufnahme der notwendigen Kühlflüssigkeit (Methanol) ein einwandiges Glasgefäß benutzt, in dem das Raman-Röhrchen mit einem Gummistopfen befestigt war. Dies war mit einem geschwärzten Metallmantel mit den notwendigen Ein- und Austrittsöffnungen für das Licht umgeben. Um das Beschlagen dieser Stellen mit Luftfeuchtigkeit zu vermeiden, wurden sie mit einem sorgfältig getrockneten Gasstrom umspült. Gekühlt wurde mit einem Gemisch von Äther-Trockeneis, das sich in einem im Deckel befindlichen metallischen Halbzylinder befand, der in die Kühlflüssigkeit tauchte und gleichzeitig als Spiegel zur vollständigen Ausnützung des Primärlichts diente. Die Aufnahmen wurden mit der kleinen Kamera $f = 12$ cm des Spektrographen für Physiker von C. Zeiss ausgeführt; die Temperatur wurde hierbei auf ungefähr 10° unter dem Siedepunkt gehalten. Die Belichtungszeiten betragen mehrere Stunden. Es wurden schwache Spektren mit merklichem Untergrund erhalten, die wahrscheinlich nicht ganz vollständig sind, indem die schwächsten Linien im Untergrund nicht zu beobachten waren. Dies trifft vor allem für das Frequenzgebiet $1000-1300\text{ cm}^{-1}$ beim Propylfluorid zu.

48. Herbert Brintzinger und Mathilde Götze: Die Anwendung der Diasolyse.

[Aus dem Institut für technische Chemie der Friedrich Schiller-Universität, Jena.]
(Eingegangen aus Heidenheim/Brenz am 23. September 1946.)

Die von H. Brintzinger und H. Beier entdeckte Diasolyse, eignet sich als präparatives Verfahren zur Gewinnung von Wirkstoffen aus Pflanzenteilen und tierischen Organen, sowie zur Trennung von Isomeren und auch zur Trennung neutraler, basischer und saurer bzw. phenolischer organophiler Stoffe.

Die Diasolyse¹⁾ ist der Vorgang des Hindurchlösens organophiler Stoffe durch Lösungsmembranen, wobei das Hindurchlösen ohne Zuhilfenahme von Poren durch das Membranmaterial selbst — Gummi-, Kautschuk-, Kunststoff-Hülsen oder -Folien — erfolgt. Alle in dem betreffenden Membranmaterial nicht löslichen Stoffe, insbesondere alle ausgesprochen hydrophilen Stoffe, wie Salze, Zucker, Säuren und dergl. sowie alle kolloiden Stoffe vermögen nicht zu diasolysieren, sind also leicht und quantitativ von den diasolysierenden Stoffen abzutrennen. Die Geschwindigkeit¹⁾ des Diasolysevorgangs ist abhängig von dem Verhältnis der Löslichkeit des diasolysierenden Stoffes im ursprünglichen Lösungsmittel zu der im Membranmaterial und zu der in der Außenflüssig-

¹⁶⁾ J. Goubeau u. J. Karweil, Ztschr. physik. Chem. [B] 40, 376 [1938].

¹⁾ H. Brintzinger u. H. Beier, Koll.-Ztschr. 79, 324 [1937].